

<p>87-122656/17 E36 J01 HOLT/ 11.10.85 HOLTER H *WO 8702-269-A 24.12.85-DE-546122 (+ DE-536312) (23.04.87) 801d-53/34 Simultaneous wet desulphurisation and denitrification of smoke - with recovery of calcium sulphate by oxidn. of sulphite in acid pre- scrubbing soln. C87-051032 E(AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE) N(JP US)</p>	<p>E(5-12A, 11-Q2, 31-F1A, 31-H2, 33-C, 34-D2) J(1-E2A1, 1-E2A2)</p>
<p>Other Priorities: 25.10.85-DE-537948 25.10.85-DE-537949 26.10.85-DE-538136 19.11.85- DE-540973 22.11.85-DE-541323 23.11.85-DE-541471 12.12.85-DE- 543843 20.12.85-DE-545190 In single or multistage simultaneous sepn. of SO₂ and NO_x from waste gas by a wet process, the novelty is that the solids pptd. from a simultaneous scrubber from the recovery of valuable matter of processing of scrubbing liquor, which comprise CaSO₃/CaSO₄, are passed to the scrubbing liquor stream of a prescribing stage for oxidn. of CaSO₃ with O₂ in the waste gas at pH 2-2.5.</p>	<p>PREFERRED CONDITIONS The solids are passed to the scrubber or the sump or the prescrubber and contacted with the scrubbing liquor at pH 1-1.5 until the amt. of SO₂ needed for reaction in simultaneous scrubbing has been evolved. SO₂ and NO_x from the gases are supplied to the first scrubber, where SO₂ is removed with Na₂SO₃, forming NaHSO₃. NO_x is removed by scrubbing with a soln. contg. Fe-EDTA enriched with SO₂ to produce purified gas. The liquor from the first scrubber passes to a crystalliser, where Na₂SO₄ is obtd. Pt. of the wash liquor from the second scrubber is decomposed thermally at 650°C to decompose NS cpds. and produce SO₂, which passes to the first scrubber. For recovery of values, SO₂ from scrubbing is pptd. with lime to give CaSO₃-CaSO₄ suspension, which passes to a gravity separator. Waste gas with a high SO₂ content, esp. gases contg. HCl and HF, is freed from HCl and/or HF in a prescrubber and SO₂ and NO_x are removed simultaneously with a soln. contg. Fe-EDTA complex. SO₂ is also generated from the residue (Na₂SO₄, Na₂SO₃ and NS cpds.) from the IWO8702269-A</p>
<p>ADVANTAGE The process is relatively cheap to operate, gives better purificn. than regulations require and allows recovery of valuable material.</p>	

crystalliser by thermal decomposition (at ca. 750°C), pref.
with dehydrated solid CaSO₃/CaSO₄ from separator, without
thermal decomposition of Na₂SO₄, esp. to give a solid prod. of
anhydrite type, esp. useful for building underground dams.
It is also possible to decompose CaSO₄ and CaSO₃ separately
at 750°C to give a similar prod.

The soln. contg. Fe cholate complex salt is passed through
an electrolysis cell to reduce pt. of the Fe-III to Fe-II and
decompose the alkali chlorides, giving Cl₂ at anode and alkali
hydroxide (e.g. NaOH), used for absorption of SO₂/NO_x and
HCl.

If excess C₂ is present in the prescrubbing stage, good
oxidn. and good mixing of chlorides with CaSO₄ is obtd.
Vapour contg. NH₃, evolved from the process water, is supplied
to the flame of a fossil fuel boiler for recovery of values.

PREFERRED COMPOSITION

The scrubbing liquor contains Fe-II salts, pref. FeSO₄,
and CaO, esp. Ca(OH)₂, and has a Mn content less than 0.05-
0.07% w.r.t. solids; and has a conductivity of 70-100 mS/cm
and pH of 4.5-6.5. Its Fe concn. is 5-6.5 g/l, the degree of
scrubbing being over 990% at over 2 g Fe-II/l and 80% at
under 2 g Fe-II/l.

To improve the conductivity, the soln. contains carboxylic
acids, pref. formic, citric or tartaric acid, in addn. to EDTA

cpds. Reducing agent is added, which is kept in a
pumpable oily compsn. and removed from the surface of the
liquor by suction after it has been consumed, the oil
having a lower sp. gr. than the liquor. (41pp016REHDwgNo
0/6).

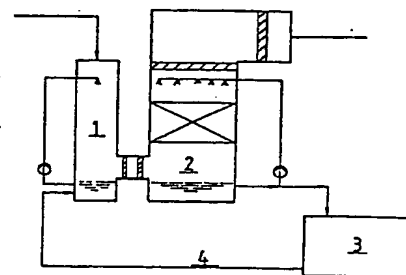
(G)ISR: DE3418285 WO8503238.

IWO8702269-A

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : B01D 53/34		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 87/ 02269 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. April 1987 (23.04.87)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP86/00572 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Oktober 1986 (08.10.86) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 35 36 312.6 P 35 37 949.9 P 35 37 948.0 P 35 38 136.1 P 35 40 973.8 P 35 41 323.9 P 35 41 471.5 P 35 43 843.6 P 35 45 190.4 P 35 46 112.8 P 35 46 122.5 (32) Prioritätsdaten: 11. Oktober 1985 (11.10.85) 25. Oktober 1985 (25.10.85) 25. Oktober 1985 (25.10.85) 26. Oktober 1985 (26.10.85) 19. November 1985 (19.11.85) 22. November 1985 (22.11.85) 23. November 1985 (23.11.85) 12. Dezember 1985 (12.12.85) 20. Dezember 1985 (20.12.85) 24. Dezember 1985 (24.12.85) 24. Dezember 1985 (24.12.85)		(33) Prioritätsland: DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: HÖLTER, Heinz [DE/DE]; Beisenstrasse 39-41, D-4390 Gladbeck (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : IGELBÜSCHER, Heinrich [DE/DE]; Marcq-en-Baroeul-Strasse 60, D-4390 Gladbeck (DE). GRESCH, Heinrich [DE/DE]; Franz-Lehár-Str. 25, D-4600 Dortmund-Wickede (DE). DEWERT, Heribert [DE/DE]; Bahnhofstrasse 23, D-4390 Gladbeck (DE). (74) Anwalt: SPALTHOFF, Adolf; Pelmanstrasse 31, Postfach 34 02 20, D-4300 Essen 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: PROCESS FOR SIMULTANEOUS EXTRACTION OF SO ₂ AND NO _x CONTAINED IN WASTE GASES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SIMULTANEN SO ₂ - UND NO _x -ABSCHEIDUNG AUS RAUCHGASEN (57) Abstract <p>Process for simultaneous extraction of SO₂ and NO_x contained in waste gases in one or several stages by a wet method. The purpose of the invention is to improve such a process so that it can be performed at a relatively small cost, obtaining in addition values which are much lower than the maximum values specified by the authorities. For this purpose, the SO₂ absorbed during the process, which is precipitated by lime in the form of solid CaSO₃/CaSO₄ x 2H₂O is no longer oxidized by an oxidizer to become CaSO₄ x 2H₂O but is added in the solid state to the flow of washing liquid of a prewashing stage for the purpose of oxidizing the quantity of CaSO₃ by the oxygen of the waste gas supply, the washing solution having a pH of between 2 and 2.5. The solid matter is transferred to the washer or to the washing basin of the prewashing stage and maintained in contact with the washing liquid at a corresponding pH value (pH 1 to 1.5) until the release of the appropriate quantity of SO₂ required for the simultaneous washing reaction of SO₂/NO_x in the washer.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur ein- oder mehrstufigen simultanen SO₂- und NO_x-Abscheidung aus Rauchgasen in einem Nassverfahren. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein derartiges Verfahren dahingehend zu verbessern, dass dieses mit einem vergleichsweise geringen Aufwand durchführbar ist, wobei die behördlicherseits vorgeschriebenen Höchstwerte noch deutlich unterschritten werden. Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass das im Verfahren absorbierte SO₂, das mittels Kalk als CaSO₃/CaSO₄ x 2H₂O-Feststoff ausgefällt wird, nicht mehr über einen Oxidizer zu CaSO₄ x 2H₂O zu oxidieren, sondern den Feststoff dem Waschflüssigkeitsstrom einer Vorwaschstufe zur Oxidation der CaSO₃-Menge mittels Sauerstoff der Rauchgasmenge bei einem pH-Wert der Waschlösung von pH 2 - 2,5 zuzuführen. Der Feststoff wird dem Wäscher bzw. Wäschersumpf der Vorwaschstufe übergeben und solange bei entsprechendem pH-Wert (pH 1 - 1,5) mit der Waschflüssigkeit kontaktiert, bis die entsprechende Menge SO₂ freigesetzt wird, die zur Reaktion der Simultan-Waschung von SO₂/NO_x in dem Wäscher benötigt wird.</p>			



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich	FR Frankreich	MR Mauritien
AU Australien	GA Gabun	MW Malawi
BB Barbados	GB Vereinigtes Königreich	NL Niederlande
BE Belgien	HU Ungarn	NO Norwegen
BG Bulgarien	IT Italien	RO Rumänien
BJ Benin	JP Japan	SD Sudan
BR Brasilien	KP Demokratische Volksrepublik Korea	SE Schweden
CF Zentrale Afrikanische Republik	KR Republik Korea	SN Senegal
CG Kongo	LI Liechtenstein	SU Soviet Union
CH Schweiz	LK Sri Lanka	TD Tschad
CM Kamerun	LU Luxemburg	TG Togo
DE Deutschland, Bundesrepublik	MC Monaco	US Vereinigte Staaten von Amerika
DK Dänemark	MG Madagaskar	
FI Finnland	ML Mali	

"Verfahren zur simultanen SO₂- und NO_x-Abscheidung aus Rauchgasen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur ein- oder mehrstufigen simultanen SO₂- und NO_x-Abscheidung aus Rauchgasen in einem Naßverfahren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein derartiges Verfahren dahingehend zu verbessern, daß dieses mit einem vergleichsweise geringen Aufwand durchführbar ist, wobei die behördlicherseits vorgeschriebenen Höchstwert noch deutlich unterschritten werden.

Es ist bekannt, SO₂/NO_x in einstufiger oder mehrstufiger Waschung aus dem Rauchgas, vorzugsweise hinter Kraftwerken, simultan abzuscheiden. Dabei muß ein bestimmtes Mengenverhältnis zwischen SO₂ und NO_x (z.B. 2,0 - 2,4 g SO₂ : 1 g NO_x pro Nm³ Rauchgas) vorhanden sein. Insbesondere bei Schmelzkammerkesseln liegt das oben erwähnte Verhältnis zwischen der SO₂-Belastung zur NO_x-Belastung im Rauchgas für das Naßverfahren nicht vor. SO₂ liegt in den meisten Fällen gegenüber NO_x unterstöchiometrisch vor und die SO₂-Fehlmenge kann durch Zugabe von Flüssigschwefeldioxid, Natriumpyrosulfit oder durch eine Gipsspaltanlage ersetzt



- 2 -

werden. Diese SO₂-Zugaben sind sehr kostenaufwendig.

Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, daß im Verfahren absorbierte SO₂, das mittels Kalk als CaSO₃/CaSO₄ x 2H₂O-Feststoff ausgefällt wird, nicht mehr über einen Oxideur zu CaSO₄ x 2H₂O zu oxidieren, sondern den Feststoff dem Waschflüssigkeitsstrom einer Vorwaschstufe zur Oxidation der CaSO₃-Menge mittels Sauerstoff der Rauchgasmenge bei einem pH-Wert der Waschlösung von pH 2 - 2,5 zuzuführen. Der Feststoff wird dem Wäscher bzw. Wäschersumpf der Vorwaschstufe übergeben und solange bei entsprechendem pH-Wert (pH 1 - 1,5) mit der Waschflüssigkeit kontaktiert, bis die entsprechende Menge SO₂ freigesetzt wird, die zur Reaktion der Simultan-Waschung von SO₂/NO_x in dem Wäscher benötigt wird.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung wird zur Erzeugung von Reichgas und von Natriumsulfat als Endprodukt vorgeschlagen, daß einem ersten Wäscher SO₂ und NO_x aus dem Rohgas zugeführt wird, daß durch Natriumsulfit (im Waschwasser) unter Bildung von Natriumbisulfit (NaHSO₃) das SO₂ ausgewaschen und das von SO₂ befreite Gas, jedoch mit NO_x belastet, einem zweiten Wäscher zugeführt wird, daß in dem zweiten Wäscher eine Eisen-EDTA-Waschlösung, die mit SO₂-Reichgas angereichert wird, zur NO_x-Waschung genutzt und Rein-

- 3 -

gas produziert wird, welches abgegeben wird, wobei die Waschflüssigkeit aus dem ersten Wäscher einem Kristallisator übergeben wird, aus dem Natriumsulfat abgegeben wird. Das im Verfahren erzeugte SO₂-Reichgas wird seiner Verwendung übergeben, wobei Teilmengen zur Reduzierung der NO_x-Verbindungen und der Eisenchelat-Komplex-Verbindung in den zweiten Wäscher eingeleitet werden.

Ein Teil der Waschlösung wird aus dem zweiten Wäscher einer thermischen Zersetzung bei etwa 650 Grad C zur Vernichtung von NS-Verbindungen übergeben, wobei die freigesetzten SO₂-Mengen dem Wäscher zugeleitet werden und Natriumsulfat aus dem Verfahren abgestoßen wird.

Erfindungsgemäß wird insbesondere bei Rauchgasen mit hoher SO₂-Belastung weiterhin vorgeschlagen, daß das Rohgas, das insbesondere mit HCl und HF angereichert ist, in einem Vorwäscher von HCl und/oder HF befreit wird und in einem ersten Wäscher SO₂ und NO_x simultan mit einer spezifischen Waschlösung, die mit einem Eisen-EDTA-Komplex versehen ist, gewaschen wird. Ein Teil der im Kreislauf befindlichen Waschflüssigkeitsmenge wird einem Umlaufbehälter übergeben, in den nach Bedarf Reduktionsmittel zugegeben werden.

Die im Umlaufbehälter reduzierend behandelte Waschflüssig-

- 4 -

keitsmenge wird der Waschflüssigkeitsmenge für die Simultan-Waschung SO₂ und NO_x übergeben. Das von NO_x befreite und teilweise zur Reduzierung von NO_x benötigte SO₂, das dem Rohgas entzogen wurde, geht als SO₂-belastetes Gas in einen zweiten Wäscher über. In diesem wird mittels Natriumsulfit SO₂ gewaschen und eine Teilmenge in den Umlaufbehälter abgeführt.

Das von SO₂ und NO_x befreite Gas verläßt als Reingas den Prozeß. Eine Teilmenge wird aus dem ersten Wäscher als Waschflüssigkeit einem Kristallisationseindampfer zugeführt, aus dem SO₂-Reichgas freigesetzt wird. Aus dem Kristallisationseindampfer wird Natriumsulfat freigesetzt. Der Eindampfungsrückstand des Kristallisationseindampfers wird als Teilmenge einer thermischen Zersetzung übergeben und das dabei freigesetzte SO₂ wird dem ersten Wäscher zugeführt oder dem SO₂-Reichgas zugesetzt. Aus der thermischen Zersetzung wird Natriumsulfat ausgeschleust. Aus dem Kristallisationseindampfer wird eine Teilmenge, die nicht der thermischen Zersetzung zugeführt wird, in den ersten Wäscher zurückgeführt.

Es ist bekannt, daß in der Waschflüssigkeit Schwefelstickstoffverbindungen gebildet werden sowie Sulfit- und Sulfatverbindungen, die mit Kalk aus der Waschflüssigkeit als

- 5 -

Calciumsulfit und -sulfat als Feststoff ausgefällt werden. Zur Wertstoffrückgewinnung wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß Schwefeldioxid nach der simultanen Waschung in einem Wäscher und mit Kalk als Calciumsulfit - Calciumsulfat gefällter Feststoff als Suspension einem Schwerkraftabscheider zugeführt wird und nach Absetzung der Feststoffe eine Teilmenge der Klärflüssigkeit einer Eindampfung zugeführt wird. Aus der Eindampfung wird der Eindampfungsrückstand, bestehend aus Na_2SO_4 , Na_2SO_3 und NS-Verbindungen bei ca. 750 Grad gemeinsam mit den entwässerten Feststoffen $\text{CaSO}_3/\text{CaSO}_4$ aus dem Schwerkraftabscheider einer thermischen Zersetzung zugeführt, so daß SO_2 freigesetzt und dem Rohgasprozeß wieder zugeführt wird.

In der thermischen Zersetzung fällt ein anhydritförmiges Feststoffprodukt an, das als Wirtschaftsgut, vorzugsweise im Bergbau untertage als Dammbaustoff, Anwendung findet.

Eine Teilmenge des Filtrats wird aus einer dem Schwerkraftabscheider nachgeordneten Entwässerungsstation einer Eindampfung zugeführt. Die NS-Salze werden nach der Eindampfung separat bei ca. 650 Grad zersetzt und dem Simultanwäscher zugeführt. Die Feststoffe Calciumsulfat und -sulfit werden separat bei ca. 750 Grad C thermisch zersetzt. Nach der Zersetzung fällt ein anhydritartiger Baustoff ohne Alkali-

- 6 -

salze an.

Es ist bekannt, dann, wenn hohe HCl-Belastungen im Rohgas vorliegen, dem eigentlichen Simultan-Wäscher, der mit Eisenchelat-Komplexen betrieben wird, eine saure HCl-Wäsche vorzuschalten. Die Chloridbelastungen, die in der sauren Stufe anfallen, müssen in der Regel, da sie einem Vorfluter nicht übergeben werden können, eingedampft werden. Dieses ist aber sehr teuer und begründet außerdem ein Deponieproblem.

Um den Vorwäscher und gleichzeitig das Eindampfen zu vermeiden wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, eine einzige Waschstufe, die simultan zur Waschung von SO₂ und NO_x mit Eisenchelatkomplexen betrieben wird, so zu steuern, daß die gesamte Waschflüssigkeit über die Elektrolyse gepumpt wird, so daß die in der Lösung befindlichen Alkalichloride zersetzt werden und sich an der Anode Chlorgas bildet und die Alkalimetalle zu Alkalihydroxid in der Lösung als Reststoff verbleiben und somit für die simultane Waschung von SO₂ und NO_x ein Alkalikreislauf für die SO₂-Wäsche gebildet wird und kein Abwasser abgegeben zu werden braucht. Eine Aufsalzung ist somit ausgeschlossen. Die Chlorgase werden aufgefangen und einer Verwertung zugeführt. Es wird somit eine Waschflüssigkeit mit einer Eisenchelatkomplexverbindung ohne Vorschaltung einer Chloridwäsche in

- 7 -

einem einzelnen Wäscher genutzt, wobei die Waschflüssigkeit in Teilmengen einer Elektrolyse zugeführt wird, in der das Eisen III zu Eisen II reduziert wird und gleichzeitig die Stromstärke so gefahren wird, daß praktisch das Alkalichlorid gespalten und zu Chlorgas zersetzt wird, wobei das Chlorgas aufgefangen und einer Verwertung zugeführt werden kann und das Alkalihydroxid für die Waschung von SO₂ aus dem Rauchgas genutzt wird.

Es ist bekannt, daß bei Verbrennungsprodukten mit einem sehr hohen Chlorgehalt dieser den eigentlichen Waschprozeß zur SO₂- und NO_x-Auswaschung stört, so daß ein sog. "Vorwäscher" der eigentlichen SO₂- und NO_x-Wäsche vorgesetzt wird, um die sauren Bestandteile HCl, HF usw. vorher auszuwaschen.

Die im Vorwäscher zwangsläufig anfallende Salzfracht darf einem Fluß oder einem Vorfluter in der Regel nicht übergeben werden, sondern muß eingedampft und weiteren Verwendungszwecken oder einer Deponie zugeführt werden. Der Gips, der beispielsweise zu Bergbau-Baustoffen oder auch zu anderen Baustoffen verarbeitet wird, muß vielfach mit einer zusätzlichen Chloridzugabe versehen werden, um die entsprechenden Eigenschaften aufzuweisen. Oft muß der Gips auch einer Zwischenlagerung zugeführt werden, um dann entsprechend der

- 8 -

Belastung an Chloridgehalten einer weiteren Verarbeitung zugeführt zu werden.

Um den Gips gleichzeitig mit der Salzfracht zu versetzen, ohne den SO₂- und NO_x-Waschprozeß zu stören, der oberhalb von 10 % Calciumchlorid in der Waschlösung, insbesondere beim Kalksteinwaschverfahren, nicht mehr mit einer max. Auswaschung von SO₂ und NO_x arbeitet und um den Gips nicht zusätzlich in der SO₂- und NO_x-Waschstufe oxidieren zu müssen bei einem pH-Wert um oberhalb von pH 5, wo die Oxidation nicht vollständig verläuft, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß die Rohgaswäsche in einem Vorwäscher erfolgt, der mit saurem pH-Wert betrieben wird, in dem Chloride aus dem Rohgasstrom gewaschen werden und in einem dem Vorwäscher nachgeschalteten Nachwäscher, in dem SO₂ und/oder NO_x gewaschen wird, wobei die Absorptionsmittel zur Waschung von SO₂ und NO_x dem Nachwäscher zugeführt werden und das aus dem Nachwäscher anfallende Produkt, bestehend aus nicht gänzlich oxidiertem CaSO₃/CaSO₄, dem Vorwäscher zugepumpt wird und hier mittels Sauerstoffüberschuß im Rohgas eine gute Oxidation und gute Mischung der Chloride mit dem erstellten Rohgips erzeugt wird.

Es ist bekannt, daß Gips mit nur geringen Calciumspuren vermarktet werden kann. Andererseits ist auch bekannt, daß

- 9 -

Chlorid z.B. im Bergbau als Staubbindemittel Anwendung finden kann.

Um ein abwasserfreies Verfahren zu erhalten wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, den Gips in einer Zentrifuge oder auf einem Vakuumfilter so zu waschen, daß er die Spezifikation der geringen chloridhaltigen Bestandteile erfüllt und dieses Waschwasser einer der Rauchgasentschwefelungsanlage vorgeschalteten Sprühtrockner-Quencherstufe zugeführt wird, in der mit einem saurem pH-Wert das Rauchgas von z.B. 140 Grad C auf 100 Grad C herabgedrückt wird, wobei gleichzeitig die chloridhaltigen Gase durch das bereits auch mit Chlorid angereicherte Spülwasser aus der Gipswaschstation zur Auswaschung der chloridhaltigen Bestandteile im Gas dienen bei gleichzeitiger Rauchgasabkühlung.

Es wurde gefunden, daß bei Zuschlagstoffen wie Kalk und Eisen-II-Sulfat zur Herstellung einer Waschlösung für simultane SO₂/NO_x-Verfahren mit geringen Manganmengen die Eisen-II-Beständigkeit in dem Fe-EDTA-Komplex wesentlich beständiger ist. Erfindungsgemäß wird daher vorgeschlagen, daß bei den Eisen-II-Salzen die Manganmenge um 0,05 %, auf Trockenbasis gerechnet, gehalten werden sollte und der üblichen 0,14 % Trockenbasis.

- 10 -

Auswaschgrade von besser als 10 % bei 0,05 % im Eisen-II-Salz über 0,14 % im Eisen-II-Salz, trocken gemessen, wurden erreicht..

Es ist bekannt, daß hinter Rauchgasentschwefelungsanlagen eine gipsartige Masse und hinter Kraftwerken Asche anfällt. Asche und Gips und weitere Zuschlagstoffe bilden vielfach die Rohmaterialbasis für ein herzustellendes Endprodukt, das für die Zementindustrie und den Bergbau sowie Tunnelbau Anwendung finden soll.

Jedoch gibt es Flußwässer oder Industrierwässer, die für die Rauchgasreinigung genutzt werden, die mit Ammoniumverbindungen belastet sind. Es ist erforderlich, daß das Gemisch, bestehend aus Rohgips und den anderen Zuschlagstoffen, einem thermischen Prozeß unterzogen werden muß. Hierbei wird das Wasser mit den Ammoniumverbindungen verdampft und es entsteht eine Umweltbelastung. Diese Abdämpfe wurden bisher den Rauchgasentschwefelungsanlagen wieder zugeführt und somit umweltgerecht gereinigt. Jedoch reichern Ammoniumverbindungen sukzessiv das Waschwasser an und schlußendlich muß dann wiederum eine Teilmenge aus dem Waschwasser herausgenommen und einer Abwasserbehandlung zugeführt werden.

- 11 -

Um diesen Nachteil zu beseitigen wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, die Abdämpfe des thermischen Prozesses dem Flammenbereich des Kessels zuzuführen, in dem die gasförmigen Verbindungen wie Ammoniak thermisch zersetzt werden.

Es wird weiterhin vorgeschlagen, die Wässer, die für die Rauchgasreinigung genutzt werden und die mit Ammoniumsalz belastet sind, einem Behälter zuzuführen, in dem eine starke Belüftung und Kalkhydrat oder Alkalilauge zugesetzt wird, um damit Ammoniak aus den Ammoniumsalzen auszutreiben und das Wasser verwendungsfähig ohne Ammoniakbelastung für die Rauchgasentschwefelung nutzbar zu gestalten und gleichzeitig hierbei das ausgetriebene Ammoniak erfindungsgemäß dem Feuerungsbereich des Kessels zu übergeben und thermisch zu nutzen.

Es ist bekannt, zur SO₂- und NO_x-Abscheidung eine Elektrolyse zu verwenden. Eine wesentliche Voraussetzung für das wirtschaftliche Betreiben einer Elektrolyse ist die Leitfähigkeit der Waschlösung. Es wurde gefunden, daß es zweckdienlich ist, daß ein Verfahren zur simultanen SO₂- und NO_x-Abscheidung auf der Basis komplexierter Eisen-II-Lösung mit einer Waschflüssigkeit betrieben wird, deren Leitfähigkeit größer als 70 mS/cm ist, vorzugsweise zwischen 70 und 100

- 12 -

mS/cm beträgt. Um die Leitfähigkeit in dem Waschprozeß zu erhalten bzw. zu intensivieren wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß die Waschflüssigkeit auf einen pH-Wert vorzugsweise zwischen 4,5 bis 6,5 eingestellt wird. Die Waschflüssigkeit wird angereichert mit einer Fe-Konzentration von 5 - 6,5 g/l, wobei dann der Fe-II-Gehalt bei einem Auswaschgrad von größer 90 % bei größer 2 g/l Waschlösung liegen muß und bei einem Auswaschgrad von 80 % etwa bei kleiner 2 g/l Waschlösung, wobei der Gesamtgehalt an Fe-II und Fe-III bei 5 - 6,5 g/l gehalten werden muß.

Es wurde weiterhin gefunden, daß zur wesentlichen Verbesserung der Leitfähigkeit Carbonsäuren beitragen, vorzugsweise Ameisensäure, Zitronensäure und Weinsäure.

Es ist bekannt, daß Reduktionsmittel dem Eisen-Chelat-Prozeß zugeführt werden, um Eisen-III in Eisen-II zurückzuwandeln. Hier wird vielfach ein Reduktionsmittel benutzt, das in Pulverform oder in glykolisierter Paste vorliegt. Die Pulverform ist in der Regel schlecht handhabbar und förderbar. Die pumpenfähige Masse Glykol stört den Wasseraufbereitungsprozeß. Aus diesem Grunde wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, ein Reduktionsmittel zu verwenden, das leicht pumpfähig mit einer öligen Masse versehen ist, wobei das Öl mit seiner spezifischen Wichte so

- 13 -

eingestellt ist, daß es nach dem Gebrauch in der Waschflüssigkeit an der Oberfläche schwimmt und, bevor die Wasseraufbereitung durchgeführt wird, diese Ölschicht einfach abzuzapfen ist.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind an Hand der Zeichnungen näher erläutert, und zwar zeigt:

- Figur 1 die Darstellung eines Verfahrens mit Gips-
erzeugung und SO₂-Freisetzung,
- Figur 2 die Darstellung eines Verfahrens mit dem
Endprodukt Natriumsulfat,
- Figur 3 die Darstellung eines Verfahrens zur Reini-
gung von Rauchgasen mit hohen SO₂-Belastungen,
- Figur 4 die Darstellung eines Verfahrens mit Wertstoff-
rückgewinnung,
- Figur 5 die Darstellung eines Verfahrens für Verbrennungs-
produkte mit sehr hohem Chlorgehalt und
- Figur 6 die Darstellung eines Verfahrens mit Gipsaustrag
und Calciumchlorid-Gewinnung.

In Figur 1 ist mit 1 der Vorwäscher bezeichnet, welcher sauer betrieben wird, vorzugsweise mit einem pH-Wert zwischen 1 - 2, zur Waschung von HCl und HF. In dem Hauptwäscher 2 wird SO₂/NO_x simultan ausgewaschen. Die Wert-

- 14 -

stoffrückgewinnung mit einer Gipsfällstufe ist mit 3 bezeichnet. Über den Abgang 4 wird das ausgefällte Gemisch, bestehend aus CaSO_3 , CaSO_4 und Spuren von reinem CaO , dem Vorwäscher I zugeführt.

Durch den sauren pH-Wert wird Vorwäscher 1 und im nachgesetzten Sumpf das Gemisch aus CaSO_4 und CaSO_3 durch den im Rohgas zusätzlich enthaltenen, überschüssigen Sauerstoff zu $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ oxidiert.

Dadurch wird der bisher übliche Oxideur gespart.

Die fehlende SO_2 -Menge, die für die Reaktion der SO_2/NO_x -Simultan-Wäsche erforderlich ist, wird in der Vorwäsche für HCl/HF durch Absenkung des pH-Wertes so weit sauer abgestuft und die Verweilzeit des Gemisches von $\text{CaSO}_3/\text{CaSO}_4$ im Wäschersumpf so erhöht, daß durch Zersetzung von CaSO_3 genügend SO_2 freigesetzt wird, um die Reaktionen im Simultan-Wäscher 2 gesichert ablaufen zu lassen.

In Figur 2 ist mit 11 der erste Wäscher für die SO_2 - und NO_x -Rohgasaufnahme bezeichnet. Im ersten Wäscher 11 wird über eine Natriumsulfitlösung nur SO_2 abgeschieden, und zwar unter Bildung von Natriumbisulfit (NaHSO_3).

- 15 -

Das Gas, von SO₂ gereinigt, wird im zweiten Wäscher 12 mit einer EDTA-Lösung gewaschen, die mit Sulfit und/oder zusätzlichen Formiatlösungen gemischt ist.

Über den Abgang 13 verläßt das SO₂- und NO_x-gereinigte Gas die Waschkolonne.

In dem Kristallisator 15 wird aus der Natriumbisulfit-Waschlösung aus dem ersten Wäscher 11 bei der genannten Temperatur SO₂-Reingas ausgetrieben, das über den Abgang 16 als Reichgas den Prozeß verläßt. Aus dem Kristallisator 15 wird über den Abgang 20 Natriumsulfat (Na₂SO₄) abgegeben. Ein Teil des SO₂-Reichgases wird über den Abgang 14 zur Reduzierung von Fe-III zu Fe-II und Reduzierung von NO_x zu Stickstoff von Sulfat in den zweiten Wäscher 12 eingeleitet.

In einer thermischen Zersetzung 17 werden etwa bei 650 Grad C die gebildeten N/S-Salze verbrannt und der Rückstand Natriumsulfat über den Abgang 18 abgegeben. Das freigesetzte SO₂ wird über den Abgang 19 dem ersten Wäscher 11 übergeben.

Bei dem Verfahrensablauf nach Figur 3 wird das Rohgas 21, das insbesondere mit HCl und HF angereichert ist, in einem Vorwäscher 22 von HCl- und/oder HF zu befreit.

- 16 -

Im ersten Wäscher 23 wird SO₂ und NO_x simultan mit einer spezifischen Waschlösung, die mit einem Eisen-EDTA-Komplex versehen wird, gewaschen.

Ein Teil der im Kreislauf befindlichen Waschflüssigkeitsmenge 24 wird einem Umlaufbehälter 25 übergeben, in den nach Bedarf Reduktionsmittel 26 zugegeben werden.

Die im Umlaufbehälter 25 reduzierend behandelte Waschflüssigkeitsmenge wird über eine Leitung 27 der Waschflüssigkeitsmenge für die Simultan-Waschung SO₂ und NO_x übergeben. Das von NO_x befreite und teilweise zur Reduzierung von NO_x benötigte SO₂, das dem Rohgas entzogen wurde, geht als SO₂-belastetes Gas 28 in den zweiten Wäscher 29. Hier wird mittels Natriumsulfit SO₂ gewaschen und eine Teilmenge in den Umlaufbehälter 25 abgeführt.

Das Gas, von SO₂ und NO_x befreit, verläßt über den Abgang 30 als Reingas den Prozeß. Eine Teilmenge 31 wird aus dem ersten Wäscher 23 als Waschflüssigkeit dem Kristallisationseindampfer 32 zugeführt. Aus diesem wird SO₂-Reichgas über den Abgang 33 freigesetzt.

Über den Abgang 34 wird Natriumsulfat aus dem Kristalli-

- 17 -

sationseindampfer 32 freigesetzt.

Der Eindampfungsrückstand 35 wird als Teilmenge einer thermischen Zersetzung 36 und das freigesetzte SO₂ wird dem ersten Wäscher 23 zugeführt oder dem SO₂-Reichgas-Abgang 33.

Weiter wird aus der thermischen Zersetzung 36 Natriumsulfat ausgeschleust. Eine Teilmenge aus dem Kristallisationseindampfer 32, die nicht dem thermischen Zersetzungsprozeß zugeführt wird, wird in den ersten Wäscher 23 über die Leitung 37 zurückgeführt.

Bei dem Verfahren nach Figur 4 ist mit 41 das ankommende Rohgas bezeichnet, welches in den Wäscher 42 der simultanen Waschung eingeleitet wird. Mit 43 ist die EDTA-Zugabe bezeichnet, welche in den Wäscher 42 einmündet. Dem Wäscher 42 nachgeschaltet ist eine Kalkfällung 45, in die auch die Zugabe 44 von Kalkhydrat und Reduktionsmitteln erfolgt.

Das Schwefeldioxid wird nach der simultanen Waschung der Kalkfällung 45 zugeleitet. Aus diesem tritt der mit Kalk als Calciumsulfit-Calciumsulfat gefällte Feststoff als Suspension in den Schwerkraftabscheider 46 ein, welcher als Doppelmantelsinkabscheider ausgebildet sein kann. Dem

- 18 -

Abscheider 46 ist eine Entwässerungsstation 47 nachgeordnet und dieser wiederum eine thermische Zersetzung 50. Eine Teilmenge des Filtrats aus der Entwässerungsstation 47 gelangt in eine Eindampfung 49.

In der thermischen Zersetzung 50 werden Calciumsulfit und/oder Calciumsulfat etwa bei 750 Grad C zersetzt. Das dabei freigesetzte SO₂-haltige Rohgas 51 wird dem Waschprozeß wieder zugeführt. Als Restprodukt fällt ein anhydritförmiges Feststoffprodukt 52 an, das als Wirtschaftsgut, vorzugsweise im Bergbau untertage, als Dammbaustoff Anwendung findet.

Bei dem Verfahrensablauf nach Figur 5 ist mit 61 das Rohgas bezeichnet, welches in den Vorwäscher 62 eingeleitet wird. In dem Vorwäscher 62 wird das Rohgas mit einem sauren pH-Wert, vorzugsweise unterhalb pH 5, gewaschen. In dem SO₂- und/oder SO₂- und NO_x-Wäscher 63 wird vorzugsweise oberhalb von pH 5 gefahren. Das Reingas verläßt den Wäscher 63 über den Kamin 64. Mit 65 ist das aus dem Wäscher 63 entfernte Gemisch bezeichnet, das aus der Kalksuspension stammt, die im Wäscher 63 verwendet wurde. Diese besteht aus nicht gänzlich oxidiertem CaSO₃/CaSO₄. Diese wird über die Leitung 66 in den Vorwäscher 62 gepumpt. In diesem entsteht aufgrund des hohen Luftsauerstoffüberschusses im Rohgas in der sauren Phase in der Waschflüssigkeit ein gut oxidiertes

- 19 -

CaSO₄-Produkt 67 mit entsprechendem Calciumchloridgehalt. Durch diese Fahrweise wird die optimale Auswaschung von SO₂ und NO_x im Wäscher 63 ermöglicht und außerdem eine optimale Oxidation mit Anreicherung von Chloriden im Rohgips, der zur weiteren Verwendung gut über den Sauerstoffüberschuß des sauren pH-Wertes im Vorwäscher 62 oxidiert hergestellt wird.

Bei der Verfahrensdarstellung nach Figur 6 ist mit 71 der vorgeschaltete Chlorid-Sprühturm bezeichnet, dem sich der eigentliche Rauchgaswäscher 72 anschließt. Mit 73 ist ein Trommelvakuumfilter mit Gipswaschstation bezeichnet und mit 74 die Rückführung des Gipswaschwassers in den Sprüh- und Quenchabsorber 71. Die anfallenden Salze 75 werden unterhalb des Sprüh- und Quenchabsorbers 71 abgezogen. Der ausgetragene, gewaschene Rohgips ist mit 76 bezeichnet.

P A T E N T A N S P R Ü C H E :

1. Verfahren zur ein- oder mehrstufigen simultanen SO₂- und NO_x-Abscheidung aus Rauchgasen in einem Naßverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß der aus einem Simultan-Wäscher aus einer Wertstoffrückgewinnungsstufe oder aus einer Waschflüssigkeitsaufbereitungsstufe ausgefällte Feststoff, bestehend aus CaSO₃/CaSO₄, dem Waschflüssigkeitsstrom einer Vorwaschstufe (1) zur Oxidation der CaSO₃-Menge mittels Sauerstoff der Rauchgasmenge bei einem pH-Wert der Waschlösung von pH 2 - 2,5 zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoff dem Wäscher (2) bzw. Wäschersumpf der Vorwaschstufe (1) übergeben wird und so lange bei entsprechendem pH-Wert (pH 1 - 1,5) mit der Waschflüssigkeit kontaktiert wird, bis die entsprechende Menge SO₂ freigesetzt wird, die zur Reaktion der Simultan-Waschung von SO₂/NO_x in dem Wäscher (2) benötigt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß einem ersten Wäscher (11) SO₂ und NO_x aus dem Roh-

- 21 -

gas zugeführt wird, daß durch Natriumsulfit (im Waschwasser) unter Bildung von Natriumsulfit (NaHSO_3) das SO_2 ausgewaschen und das von SO_2 befreite Gas, jedoch mit NO_x belastet, einem zweiten Wäscher (12) zugeführt wird, daß in dem zweiten Wäscher (12) eine Eisen-EDTA-Waschlösung, die mit SO_2 -Reichgas angereichert wird, zur NO_x -Waschung genutzt und Reingas produziert wird, welches aus dem Abgang (13) abgegeben wird, wobei die Waschflüssigkeit aus dem ersten Wäscher (11) einem Kristallisator (15) übergeben wird, aus dem über den Abgang (20) Natriumsulfat abgegeben wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das erzeugte SO_2 -Reichgas über den Abgang (16) einer Verwendung übergeben wird, wobei Teilmengen (14) zur Reduzierung der NO_x -Verbindungen und der Eisenchelat-Komplex-Verbindung in den zweiten Wäscher (12) eingeleitet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Waschlösung aus dem zweiten Wäscher (12) einer thermischen Zersetzung (17) bei etwa 650 Grad C zur Vernichtung von NS-Verbindungen übergeben wird, wobei die freigesetzten SO_2 -Mengen über den Abgang (19) dem ersten Wäscher (11) übergeben werden und Natriumsulfat über den Abgang (18) aus dem Verfahren abgestoßen wird.

- 22 -

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, insbesondere aus Rauchgasen mit hoher SO₂-Belastung, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohgas (21), das insbesondere mit HCl und HF angereichert ist, in einem Vorwäscher (22) von HCl und/oder HF befreit wird und in einem ersten Wäscher (23) SO₂ und NO_x simultan mit einer spezifischen Waschlösung, die mit einem Eisen-EDTA-Komplex versehen ist, gewaschen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der im Kreislauf befindlichen Waschflüssigkeitsmenge (24) einem Umlaufbehälter (25) übergeben wird, in den nach Bedarf Reduktionsmittel (26) zugegeben werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die im Umlaufbehälter (25) reduzierend behandelte Waschflüssigkeitsmenge über eine Leitung (27) der Waschflüssigkeitsmenge für die Simultan-Waschung SO₂ und NO_x übergeben wird.

9. Verfahren nach Anspruch 6 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß das von NO_x befreite und teilweise zur Reduzierung von NO_x benötigte SO₂, das dem Rohgas entzogen wurde, als SO₂-belastetes Gas (28) in einen

- 23 -

zweiten Wäscher (29) übergeben wird und in diesem mittels Natriumsulfit SO_2 gewaschen und eine Teilmenge in den Umlaufbehälter (25) abgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 6 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß das von SO_2 und NO_x befreite Gas über den Abgang (30) aus dem zweiten Wäscher (29) austritt.

11. Verfahren nach Anspruch 6 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß als Reingas eine Teilmenge (31) aus dem ersten Wäscher (23) als Waschflüssigkeit einem Kristallisationseindampfer (32) zugeführt wird, aus dem SO_2 -Reichgas über den Abgang (33) freigesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 6 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Kristallisationseindampfer (32) über den Abgang (34) Natriumsulfat freigesetzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 6 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß der Eindampfungsrückstand (35) des Kristallisationseindampfers (32) als Teilmenge einer thermischen Zersetzung (36) übergeben wird und das dabei freigesetzte SO_2 dem ersten Wäscher (23) oder dem SO_2 -

- 24 -

Reichgas-Abgang (33) zugeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 6 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß aus der thermischen Zersetzung (36) Natriumsulfat ausgeschleust wird.

15. Verfahren nach Anspruch 6 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Kristallisationseindampfer (32) eine Teilmenge, die nicht der thermischen Zersetzung (36) zugeführt wird, in den ersten Wäscher (23) über die Leitung (37) zurückgeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, insbesondere mit Wertstoffrückgewinnung, dadurch gekennzeichnet, daß Schwefeldioxid nach der simultanen Waschung in einem Wäscher (42) und mit Kalk als Calciumsulfit - Calciumsulfat gefällter Feststoff als Suspension einem Schwerkraftabscheider (46) zugeführt wird und nach Absetzung der Feststoffe eine Teilmenge der Klärflüssigkeit in eine Eindampfung (49) gegeben wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß aus der Eindampfung (49) der Eindampfungsrückstand, bestehend aus Na_2SO_4 , Na_2SO_3 und NS-Verbindungen, bei ca. 750 Grad C gemeinsam mit den entwässerten Feststoffen

- 25 -

CaSO₃/CaSO₄ aus dem Schwerkraftabscheider (46) einer thermischen Zersetzung (50) zugeführt wird, und das freigesetzte SO₂ über den Abgang (51) dem Rohgasprozeß wieder zugeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß in der thermischen Zersetzung (50) ein anhydritförmiges Feststoffprodukt (52) anfällt, das als Wirtschaftsgut, vorzugsweise im Bergbau untertage als Dammbaustoff, Anwendung findet.

19. Verfahren nach Anspruch 16 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß eine Teilmenge des Filtrats aus einer dem Schwerkraftabscheider (46) nachgeordneten Entwässerungsstation (47) einer Eindampfung (49) zugeführt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 16 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß die NS-Salze nach der Eindampfung (49) separat bei ca. 650 Grad C zersetzt und dem Wäscher (42) zugeführt werden.

21. Verfahren nach Anspruch 16 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe Calciumsulfat und -sulfit separat bei ca. 750 Grad C thermisch zersetzt

- 26 -

werden und nach der 750 Grad C Zersetzung ein anhydritartiger Baustoff ohne Alkalisalze anfällt.

22.. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Rauchgase mit Eisenchelatkomplexsalzen, die sich in der Waschlösung befinden, gewaschen werden, und die Waschlösung über eine Elektrolysezelle geleitet wird und ein Teil des Eisenchelatkomplexsalzes von Eisen-III zu Eisen-II reduziert wird und gleichzeitig die Alkalichloride in der Waschlösung durch entsprechende Fahrung der Stromstärke zersetzt werden, wobei sich an der Anode Chlorgas bildet und in dem Waschkreislauf Alkalihydroxid (z.B. NaOH), das im Kreislauf gefahren zur SO₂/NO_x- und HCl-Absorption aus dem Rauchgas dient.

23. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohgaswäsche in einem Vorwäscher (62) erfolgt, der mit saurem pH-Wert betrieben wird, in dem Chloride aus dem Rohgasstrom gewaschen werden und in einem dem Vorwäscher (62) nachgeschalteten Nachwäscher (63), in dem SO₂ und/oder NO_x gewaschen wird, wobei die Absorptionsmittel zur Waschung von SO₂ und NO_x dem Nachwäscher (63) zugeführt werden und das aus dem Nachwäscher (63) anfallende Produkt, bestehend aus nicht gänzlich oxidiertem

- 27 -

CaSO₃/CaSO₄, dem Vorwäscher (62) zugepumpt wird, und hier mittels Sauerstoffüberschuß im Rohgas eine gute Oxidation und gute Mischung der Chloride mit dem erstellten Rohgips erzeugt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, insbesondere mit Gipsaustrag und Calciumchloridge-
winnung, dadurch gekennzeichnet, daß das Waschwasser, das zur Gipswaschung genutzt wird, aufgefangen und der der Rauchgasentschwefelungs-Waschanlage (72) vorgesetzten Sprüh- und Quenchabsorberstufe (71) zugeführt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung der Waschlösung eingesetzten Eisen-II-Salze, bevorzugt Eisen-II-Sulfat und Calciumoxid, insbesondere Kalkhydrat, einen Mangangehalt aufweisen von kleiner 0,05 - 0,07 % auf Trockenbasis.

26. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, insbesondere zur Herstellung von Verwertungsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß die freigesetzten ammoniakhaltigen Abdämpfe aus dem Prozeßwasser in den Flammenbereich des fossilen Brennstoffkessels zugeführt werden.

- 28 -

27. Verfahren nach Anspruch 26, insbesondere zur Freisetzung von ammoniakhaltigen Belastungen des Waschwassers, dadurch gekennzeichnet, daß das Waschwasser mit Alkali- oder Erdalkalilösungen geimpft, belüftet und die entstehenden ammoniakhaltigen Abdämpfe ausgetrieben und dem Flammenbereich des Kessels überführt werden.

28. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Leitfähigkeit der Waschlösung zwischen 70 bis 100 mS/cm gehalten wird.

29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflüssigkeit auf der Basis komplexierter Eisen-II-Lösung eine Leitfähigkeit größer als 70 mS/cm aufweist, vorzugsweise zwischen 70 und 100 mS/cm.

30. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflüssigkeit auf einen pH-Wert, vorzugsweise zwischen 4,5 bis 6,5, eingestellt wird.

31. Verfahren nach Anspruch 28 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflüssigkeit angereichert wird mit einer Fe-Konzentration von 5 bis 6,5 g/l, wobei der Fe-II-Gehalt bei einem Auswaschgrad von größer 90 % bei größer 2 g/l Waschlösung liegt und bei einem Aus-

- 29 -

waschgrad von 80 % etwa bei kleiner 2 g/l Waschlösung, wobei der Gesamtgehalt an Fe-II und Fe-III bei 5 bis 6,5 g/l gehalten wird.

32.. Verfahren nach Anspruch 28 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung und Erhaltung der Leitfähigkeit in der Waschflüssigkeit neben EDTA-Verbindungen Carbonsäuren, vorzugsweise Ameisensäure, Zitronensäure oder Weinsäure zugesetzt werden.

33. Verfahren nach Anspruch 28 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß in der Waschflüssigkeit der Fe-Komplex bei größer als 6 g/l liegt und dabei der Eisen-II-Anteil im Einlauf der Elektrolyse bei etwa größer 2 g/l, so daß jeweils der geringste Stromverbrauch bei optimaler NOx-Spaltung gegeben ist.

34. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, insbesondere zur Dosierung von Reduktionsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel in einer öligen Masse eingelagert und pumpfähig gemacht wird und nach dem Gebrauch der Reduktion an der Oberfläche der Waschflüssigkeit abgesaugt wird, und das Öl ein spezifisches Gewicht hat, das geringer ist als das des Waschwassers.

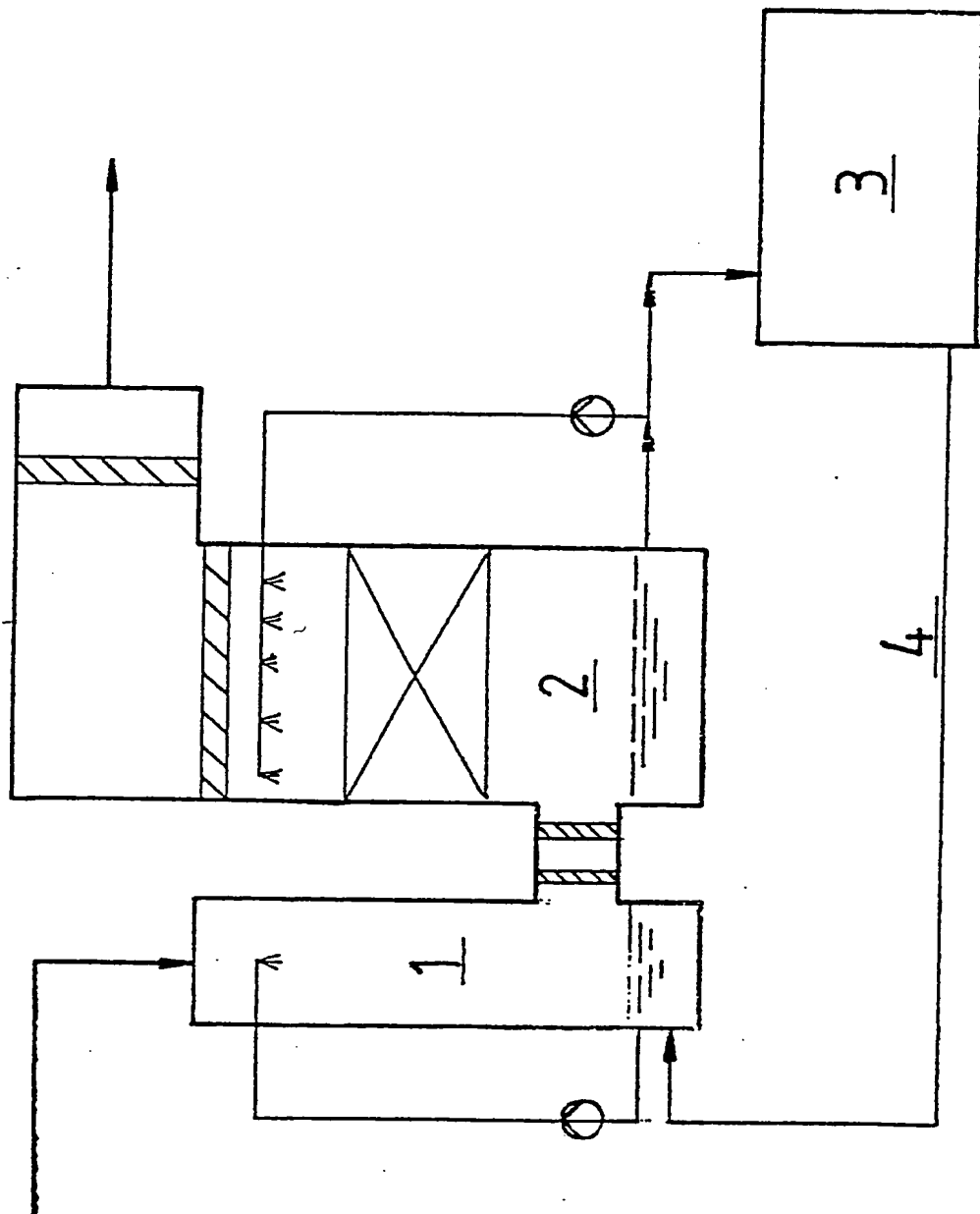


Fig. 1

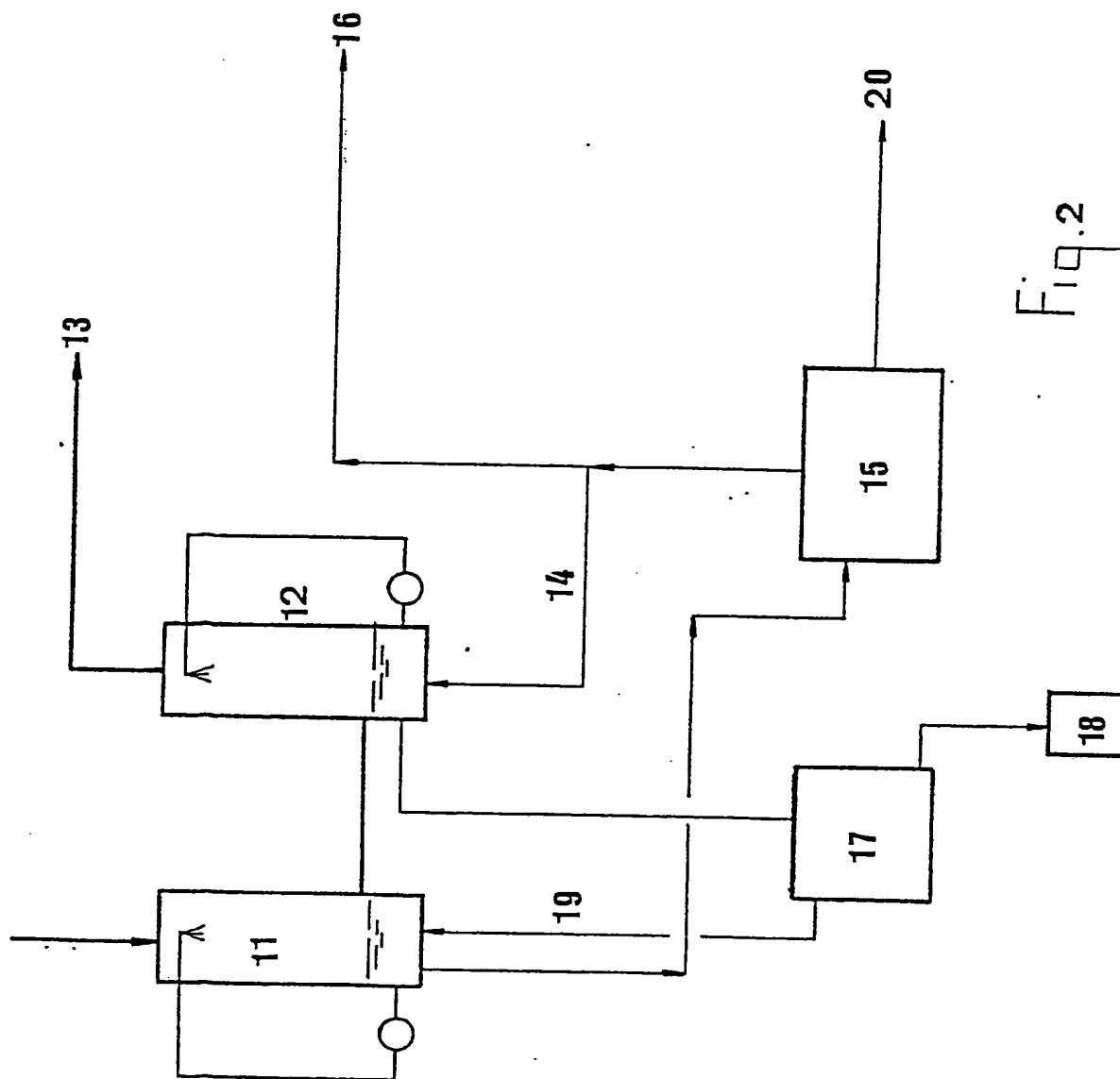
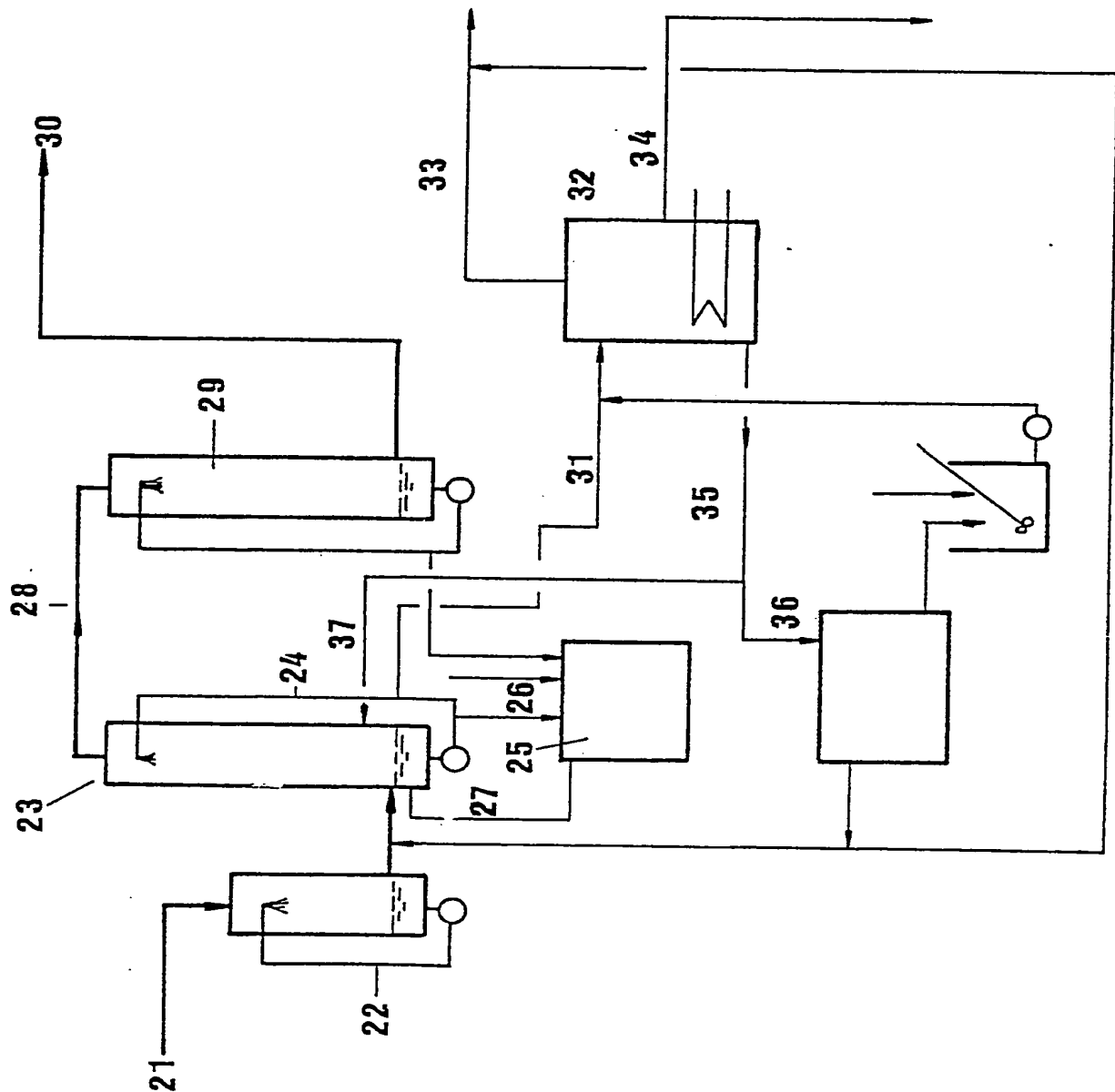


Fig. 2



3.
14
11

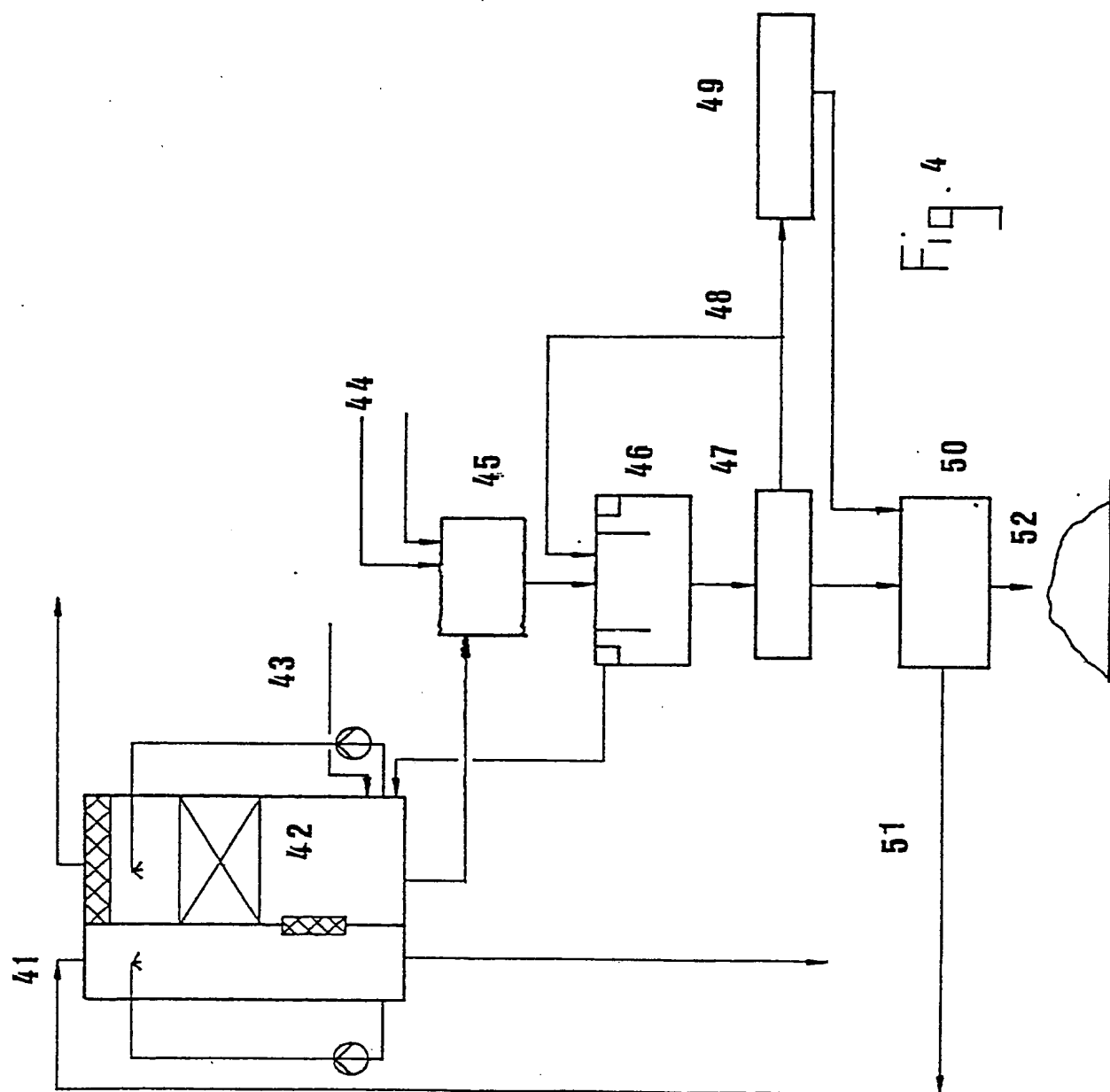
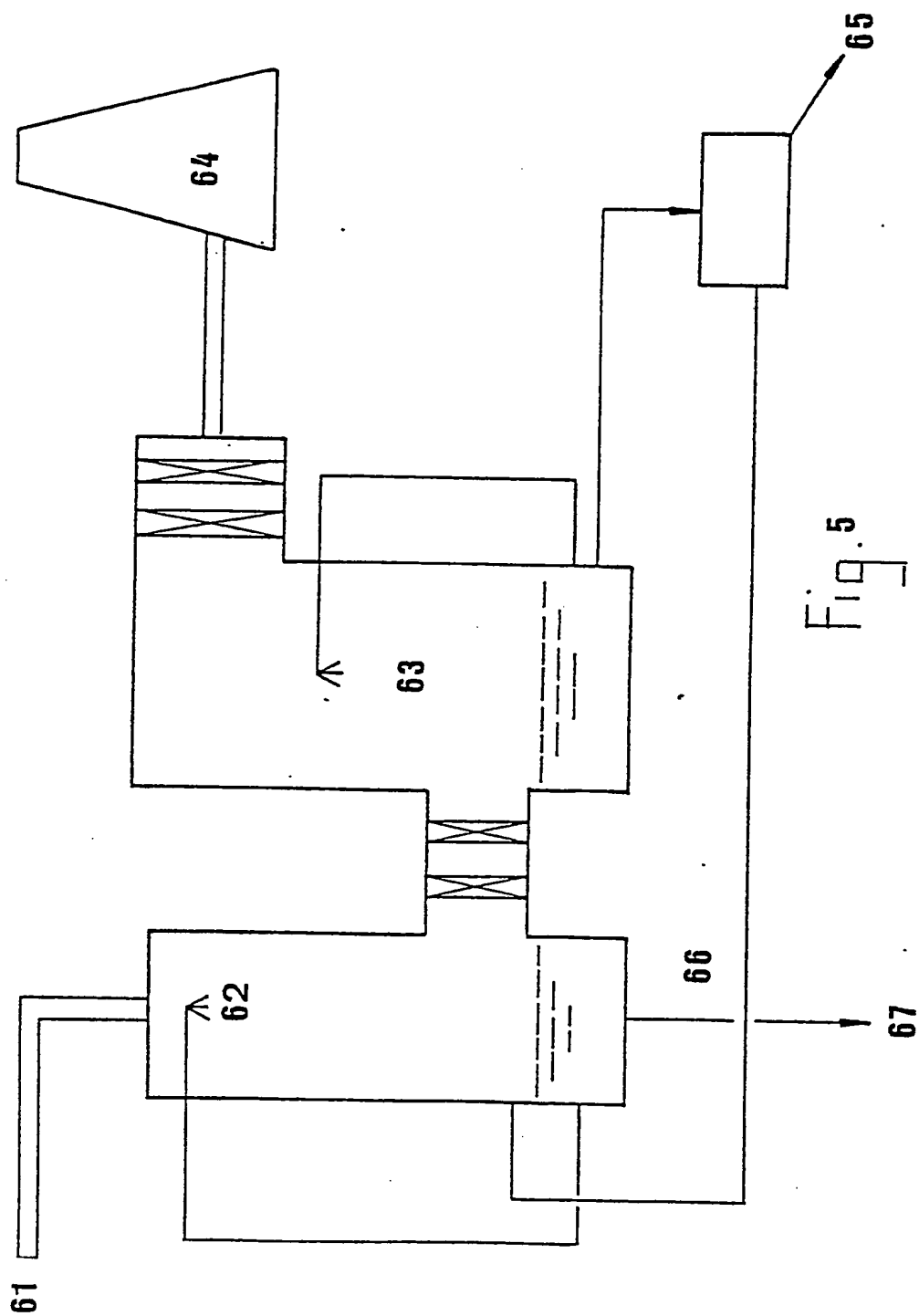


Fig. 4



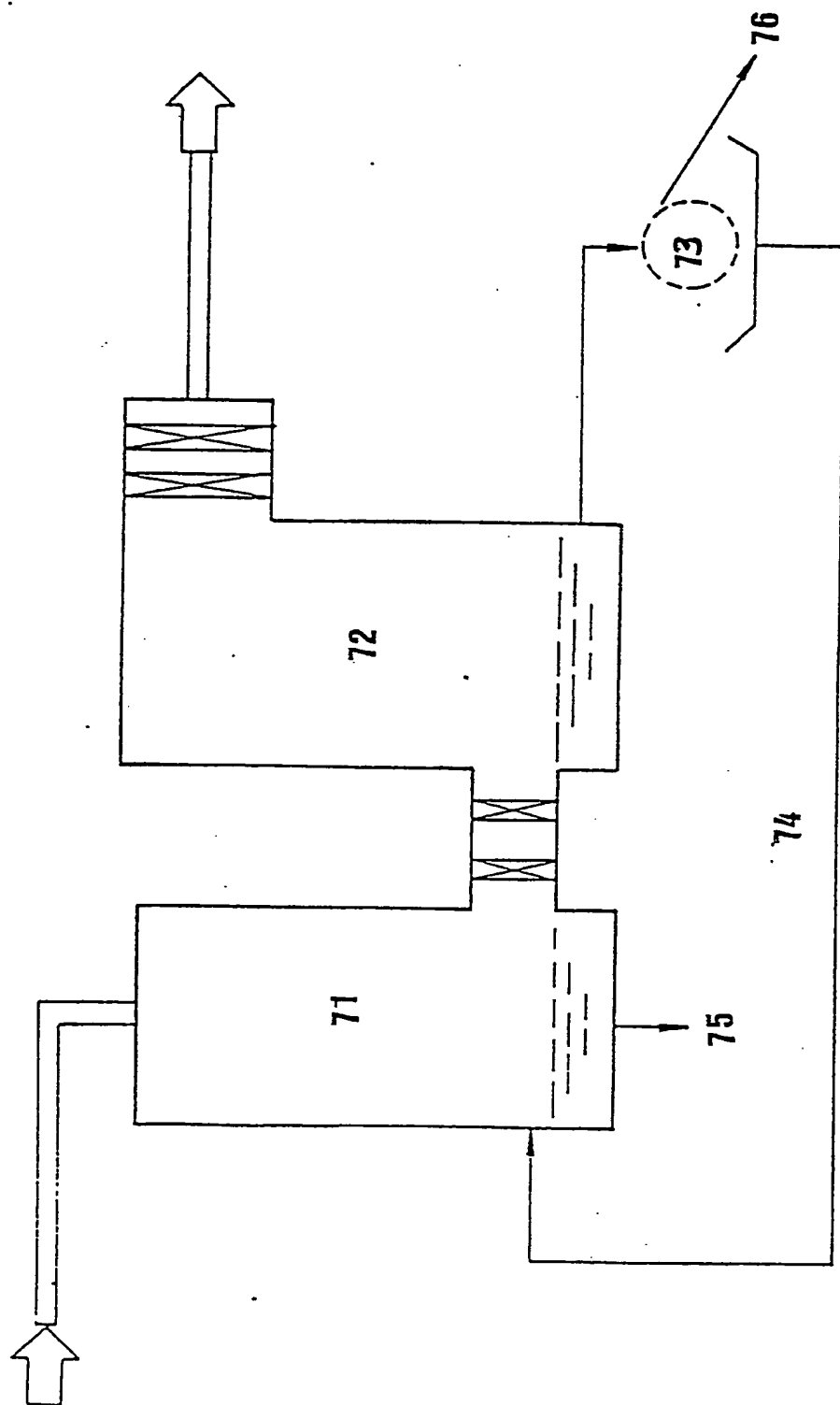


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 86/00572

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ B 01 D 53/34		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁴	B 01 D 53/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	DE, A, 3418285 (H. HÖLTER) 20 December 1984,	
A	WO, A, 85/03238 (H. HÖLTER) 1 August 1985	

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
8 January 1987 (08.01.87)		10 February 1987 (10.02.87)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 86/00572 (SA 14805)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 02/02/87

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 3418285	20/12/84	None	
WO-A- 8503238	01/08/85	DE-A- 3402383	01/08/85
		AU-A- 3885785	09/08/85
		EP-A- 0168453	22/01/86
		DE-A- 3412757	31/10/85
		JP-T- 61501011	22/05/86
		DE-A- 3409526	26/09/85
		DE-A- 3411007	03/10/85
		DE-A- 3414152	17/10/85
		DE-A- 3414471	17/10/85
		DE-A- 3415150	31/10/85
		DE-A- 3419611	28/11/85
		DE-A- 3422780	02/01/86
		AU-A- 4390085	02/01/86
		DE-A,C 3427550	06/02/86
		DE-C- 3428108	03/04/86
		DE-A- 3429663	13/02/86
		DE-A- 3430017	27/02/86
		DE-A- 3440782	07/05/86
		DE-A- 3441340	22/05/86
		DE-A- 3441339	15/05/86
		DE-A- 3445203	12/06/86
		DE-A- 3447494	10/07/86
		DE-A- 3447519	10/07/86
		DE-A- 3447425	17/07/86
		DE-A- 3502207	24/07/86

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP. 86/00572

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4. B 01 D 53/34														
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: right; margin-right: 50px;">Recherchierter Mindestprüfstoff⁷</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int. Cl. 4</td> <td style="padding: 5px;">B 01 D 53/00</td> </tr> </table> <p style="text-align: center; margin-top: 10px;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸</p>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int. Cl. 4	B 01 D 53/00								
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole													
Int. Cl. 4	B 01 D 53/00													
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art*</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, A, 3418285 (H. HÖLTER) 20. Dezember 1984</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">WO, A, 85/03238 (H. HÖLTER) 1. August 1985</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center; padding: 20px;">-----</td> </tr> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	A	DE, A, 3418285 (H. HÖLTER) 20. Dezember 1984		A	WO, A, 85/03238 (H. HÖLTER) 1. August 1985		-----		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³												
A	DE, A, 3418285 (H. HÖLTER) 20. Dezember 1984													
A	WO, A, 85/03238 (H. HÖLTER) 1. August 1985													

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>														
IV. BESCHEINIGUNG <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. Januar 1987 </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 10 FEV. 1987 </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt </td> <td style="padding: 5px;"> Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten M. VAN MUL </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. Januar 1987	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 10 FEV. 1987	Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten M. VAN MUL								
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. Januar 1987	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 10 FEV. 1987													
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten M. VAN MUL													

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 86/00572 (SA 14805)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 02/02/87

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A- 3418285	20/12/84	Keine	
WO-A- 8503238	01/08/85	DE-A- 3402383	01/08/85
		AU-A- 3885785	09/08/85
		EP-A- 0168453	22/01/86
		DE-A- 3412757	31/10/85
		JP-T- 61501011	22/05/86
		DE-A- 3409526	26/09/85
		DE-A- 3411007	03/10/85
		DE-A- 3414152	17/10/85
		DE-A- 3414471	17/10/85
		DE-A- 3415150	31/10/85
		DE-A- 3419611	28/11/85
		DE-A- 3422780	02/01/86
		AU-A- 4390085	02/01/86
		DE-A,C 3427550	06/02/86
		DE-C- 3428108	03/04/86
		DE-A- 3429663	13/02/86
		DE-A- 3430017	27/02/86
		DE-A- 3440782	07/05/86
		DE-A- 3441340	22/05/86
		DE-A- 3441339	15/05/86
		DE-A- 3445203	12/06/86
		DE-A- 3447494	10/07/86
		DE-A- 3447519	10/07/86
		DE-A- 3447425	17/07/86
		DE-A- 3502207	24/07/86

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82